

 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report) 2017/6/15
課題番号(Project No.) 2017AM0006 実験課題名(Title of experiment) 中性子回折法を用いた $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}$ 複合体の長期 サイクル充放電機構の解明 実験責任者名(Name of principal investigator) Wako Naoi 所属(Affiliation) K & W Inc., Division of Arts and Sciences	装置責任者(Name of responsible person) Wako Naoi 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2017/4/14

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b>
<p>リン酸コバルトリチウム(<math>\text{LiCoPO}_4</math>)は5V級の新規リチウムイオン二次電池用正極材料として期待される。今回は超遠心ナノハイブリッド技術(UC処理)を用い、ナノ粒子の<math>\text{LiCoPO}_4</math>に<math>\text{Fe}^{3+}</math>を固溶させることで、これまで電解液の酸化分解や充放電に伴う不可逆的な結晶構造変化により、数十サイクルに留まっていた充放電サイクル特性を1,000サイクルまで安定化させることができた。その要因を解明するために粉末中性子回折を実施し、<math>\text{Fe}^{3+}</math>を固溶した<math>\text{LiCoPO}_4</math>の結晶構造(Li、Co、Fe、P、Oの原子座標・占有率)の解析を行った。</p>
<b>2. 試料及び実験方法</b>
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<b>2.1 試料 (sample(s))</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・リン酸コバルトリチウム/多層カーボンナノチューブ(<math>\text{LiCoPO}_4/\text{MWCNT}</math>)複合体</li> <li>・リン酸コバルト鉄リチウム/多層カーボンナノチューブ(<math>\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}</math>)複合体</li> </ul> 計2点
<b>2.2 実験方法(Experimental procedure)</b>
<p>準備した<math>\text{LiCoPO}_4/\text{MWCNT}</math>、<math>\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{MWCNT}</math>複合体の粉末を直径6mmのバナジウム製標準試料セルに封印し、室温・大気圧下にて粉末中性子回折(周波数:25 Hz, 出力:150 kW)を実施した。</p>

### 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

以下に  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  / MWCNT 複合体の粉末中性子回折パターンを Fig.1 に示す。また、得られたパターンに対し、Z-rietveld を用いてリートベルト解析を行い、原子座標や占有率を算出した結果を Table 1 に示す。

$\text{LiCoPO}_4$ /MWCNT 複合体では既往の報告の  $\text{LiCoPO}_4$  と同様な結晶構造を有していた。それに対し、Fe を固溶した  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  / MWCNT 複合体では、結晶中の Co サイト(M2 サイト)には  $\text{Fe}^{3+}$  と空孔が存在することが確認された。その組成は  $(\text{Li}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})\text{M1}$

$(\text{Co}_{0.76}\text{Fe}_{0.13}\square_{0.11})\text{M2 PO}_4$  で表されることが明らかになった。ここで M1 は Li サイト、M2 は Co サイト、 $\square$  は空孔を表す。この  $\text{Fe}^{3+}$  と空孔の存在によって、充放電に伴う不可逆的な結晶構造変化を抑制し、サイクル特性を大幅に向上させていたことが示唆された。

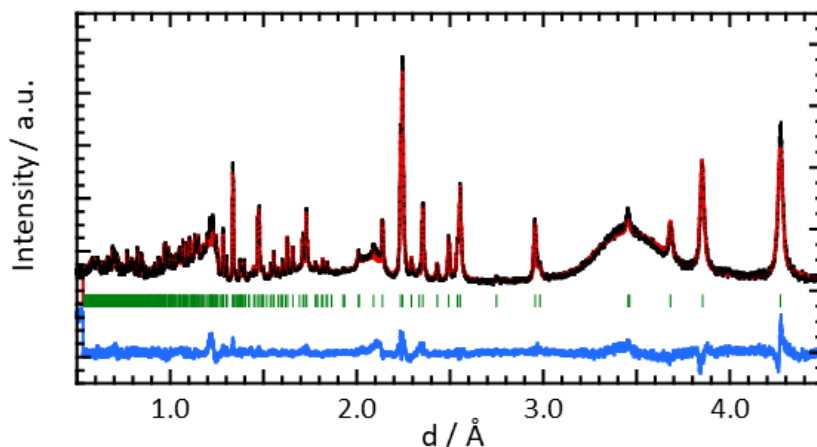


Fig. 1  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  / MWCNT の粉末中性子回折パターン

Table 1  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  / MWCNT のリートベルト解析結果

Space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$			
<i>Pnma</i>	10.1592(7)	5.9114(4)	4.7091(3)	282.80(3)			
	Atom	Wyckoff	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{iso}}$	Occupancy
M1 site (Li site)	$\text{Li}^+$	4a	0	0	0	2.64(14)	0.984(7)
	$\text{Fe}^{3+}$	4a	0	0	0	2.64(14)	0.0235(10)
	Vc	4a	0	0	0	2.64(14)	-0.008(6)
M2 site (Co site)	$\text{Co}^{2+}$	4c	0.2763(18)	0.25	0.9892(4)	1.19(5)	0.762(2)
	$\text{Fe}^{3+}$	4c	0.2763(18)	0.25	0.9892(4)	1.19(5)	0.1290(13)
	Vc	4c	0.2763(18)	0.25	0.9892(4)	1.19(5)	0.109(4)
	P	4c	0.0925(11)	0.25	0.4200(2)	0.89(2)	1
	$\text{O}^{2-}$ (1)	4c	0.1021(9)	0.25	0.7443(2)	0.84(2)	1
	$\text{O}^{2-}$ (2)	4c	0.4539(9)	0.25	0.1982(2)	1.13(2)	1
	$\text{O}^{2-}$ (3)	8d	0.1682(8)	0.0466(11)	0.2817(17)	1.087(18)	1

$$R_{wp} = 5.76, R_p = 4.49, R_e = 2.34, \chi^2 = 6.07$$

### 4. 結論(Conclusions)

$\text{LiCoPO}_4$ /MWCNT、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ /MWCNT 複合体の粉末中性子回折を行うことで、XRD 測定では得られない Li の情報を得ることができ、より詳細に結晶構造中の Li、Co、Fe、P、O の原子座標・占有率を求めることができた。今回の解析結果に加え、物性解析と電気化学試験を組み合わせることで、サイクル特性向上の要因を明らかにしていく。